

---

raxsäure oder Zinnoxid) mit dem abgeschiedenen Aether keine Verbindung einzugehen vermag. Beim Zusammenbringen von Phosphorchlorid mit absolutem Alkohol entsteht leichter Salzäther und eine Weinphosphorsäure, von der ich aber nicht näher untersucht habe, ob sie der Aetherschwefelsäure entspricht, was ich für wahrscheinlich halte. Es entsteht hierbei, wenn ich mich nicht geirrt habe, ein flüchtiger phosphorhaltiger Körper, so daß diese Zersetzung wohl verdient zum Gegenstand einer näheren Untersuchung genommen zu werden.

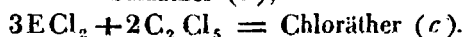
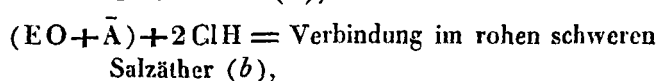
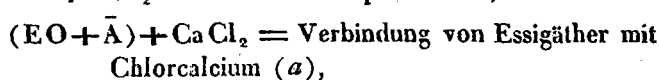
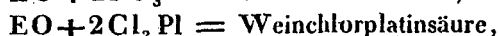
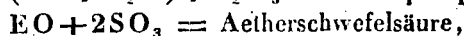
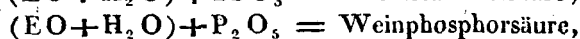
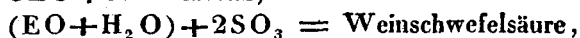
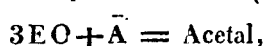
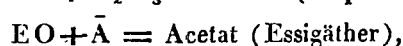
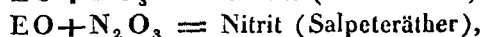
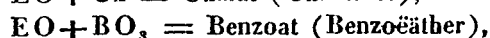
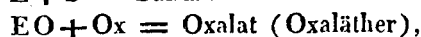
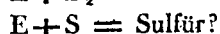
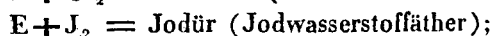
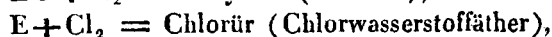
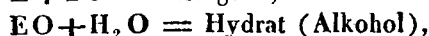
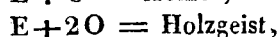
Die Bildung der von Magnus entdeckten Aetherschwefelsäure durch absoluten Alkohol und wasserfreie Schwefelsäure, bei welcher ein Theil der Schwefelsäure Wasser aufnimmt, beruht auf einer bloßen Wasserverziehung.

Wir müssen aus dem Verhalten der Weinphosphorsäure auf die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure schließen, und nicht umgekehrt, weil die Elemente des Aethers und der Schwefelsäure bei einer sehr geringen Temperaturerhöhung schon zersetzend auf einander wirken.

Wir haben in der Wein- und Aetherschwefelsäure Verbindungen, in denen der Wassergehalt ungleich vertheilt ist. In der Aetherschwefelsäure ist durch Basen abscheidbares Wasser lediglich mit Schwefelsäure oder mit der Säure als solcher verbunden, und in der Weinschwefelsäure ist umgekehrt die Säure und der Aether mit Wasser verbunden, von welcher letzteren Verbindung, dem Alkohol, das Wasser, wie wir wissen, durch Basen nicht abgeschieden werden kann. Wir sehen aber diese Abscheidung ganz deutlich bei der Weinphosphorsäure, wo eine hohe Temperatur, unterstützt von einer starken Verwandtschaft, eine Zerlegung des darin vorausgesetzten Alkohols in Aether und Wasser bedingt.

Aus diesen Betrachtungen scheint mir hervorzugehen, daß der Alkohol nicht als das Oxyd eines besonderen Radicals, sondern als das Hydrat des Aethers angesehen werden muß.

Bezeichnen wir die Kohlenwasserstoff-Verbindung  $4C+10H$  als das Radical des Aethers mit  $E_2$  und nennen es Aethyl, so haben wir zum Ausdruck der Zusammensetzung seiner Verbindungen folgende Formeln:



## Rationelle Formel.

Stärke	
Milchsäure	$=C_6H_{10}O_5$
Rohrzucker	$=4CO_2 + 2EO + H_2O$
Krystallisirter Milchzucker	
Schleimsäure	$=C_6H_{10}O_8$
Traubenzucker	$=4CO_2 + 2EO + 4H_2O$
Gummi	
Mannit	
Brenzliche Schleimsäure	$=C_9H_8O_6?$

## Empirische Formel.

Stärke	$=12C + 20H + 10O$ ( <i>f</i> )
Milchsäure	$=12C + 20H + 10O$
Rohrzucker	$=12C + 22H + 11O$ ( <i>d</i> )
Kryst. Milchzucker	$=12C + 24H + 12O$ ( <i>h</i> )
Schleimsäure	$=(12C + 20H + 10O) + 6O$ ( <i>i</i> )
Traubenzucker	$=12C + 28H + 14O$ ( <i>e</i> )
Gummi	$=12C + 22H + 11O$ ( <i>g</i> )
Mannit	$=12C + 28H + 12O$ ( <i>k</i> )
Brenzl. Schleimsäure	$=18C + 6H + 12O?$

Ich habe diesen Formeln einige Erläuterungen beizufügen, die zu ihrer Rechtfertigung dienen sollen.

(*a*) Diese Verbindung habe ich in diesen Annalen, Bd. XXVII S. 617 beschrieben.

(*b*) Wenn man Chlor in gewöhnlichen Alkohol leitet, nicht länger, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt und grün geworden ist, so fällt, beim Zusatz von etwas Wasser, eine große Menge einer schweren öligen Flüssigkeit nieder, die in mit Chlorwasserstoffsäure gesättigtem Wasser unlöslich ist, aber von reinem Wasser zersetzt wird, indem sie sich darin auflöst. Bei dieser Zersetzung nimmt das Wasser Salzsäure auf, es wird sehr sauer und findet sich alsdann reich an Essigäther. Der Essigäther  $=8C + 16H + 4O$  entsteht hierbei aus dem

Weingeist, indem diesem  $=8C+24H+4O$  durch das Chlor 8 At. Wasserstoff entzogen werden, mit dem es Salzsäure bildet. Der nämliche ölähnliche Körper ist von Hrn. Dumas ebenfalls untersucht worden, er hat gefunden, dafs er im luftleeren Raume neben Kalihydrat vollkommen frei von Wasser und neutral erhalten werden kann, die kleinste Spur von Wasser macht ihn aber augenblicklich sehr sauer, indem Salzsäure frei wird; wie ich erwähnt habe, nimmt das Wasser hierbei auch Essigäther auf. Diesem Verhalten nach, was freilich nicht allein genügt, habe ich diese Verbindung mit der vorhergehenden verglichen, man wird der Formel keinen gröfseren Werth beilegen dürfen.

(c) Ich habe für den Chloräther die Formel angenommen, zu welcher ich durch frühere Versuche gelangt bin, obgleich sich die Meinungen darüber noch nicht ausgeglichen haben. Ein neuer Versuch, den ich mit ölbildendem Gase anstellte, welches von Aether- und Weingeistdampf vollkommen befreit war, schien mir ein Grund mehr zu seyn, diese Zusammensetzung für die richtige zu halten. Zwei Flaschen von gleichem Rauminhalt wurden, die eine mit Chlorgas, die andere mit ölbildendem Gase angefüllt, und beide vermittelt einer, etwa 1 Linie weiten und 2 Zoll langen Glasröhre luftdicht verbunden. Die Gase konnten sich auf diese Weise nur nach und nach mischen, und es ist kein Grund vorhanden zu glauben, dafs bei ihrer Verbindung ein Ueberschufs von dem einen oder andern Gase die Resultate complicirt hat, sie kamen im Gegentheil genau in gleichen Raumtheilen mit einander in Berührung. Nach 24 Stunden fand sich der Chloräther gebildet, aber die beiden Flaschen enthielten dabei eine Menge Chlorwasserstoffsäure.

(d) Was die Formel für den Rohrzucker betrifft, so bin ich völlig überzeugt, dafs sie seine wahre Zusammensetzung ausdrückt. Man weifs, dafs die Analyse von Berzelius von Prout's Analyse in dem Wasserstoff-

gehalt um eine geringe Quantität abweicht; bei einem so genauen Analytiker hielt ich mich nicht berechtigt einen Fehler bloß deshalb vorauszusetzen, weil die Theorie mit Berzelius's Analyse nicht genau paßte, und ich suchte mir durch den Versuch Gewißheit zu verschaffen.

1,4495 Grm. krystallisirter, farbloser Rohrzucker lieferten 2,216 Grm. Kohlensäure und 0,842 Wasser. Diefs giebt in 100 Theilen:

Gefunden.	Berzelius.	Gay-L. u. Then.	Prout.
C = 42,301	41,98	42,47	42,86
H = 6,454	7,05	6,90	6,35
O = 51,501	51,31	50,63	50,80.

Nach der angegebenen Formel besitzt der krystallisirte Zucker folgende theoretische Zusammensetzung:

In 100 Th.		Nach der Formel von Dumas.	
			In 100 Th.
12 C = 917,244	42,58	6 C = 458,622	44,91
22 H = 137,280	6,37	10 H = 62,397	6,11
11 O = 1100,000	51,05	5 O = 500,000	48,98
<hr/>		<hr/>	
2154,524	100.	1021,019	100.

Man wird aus dieser Zusammenstellung entnehmen, daß die Voraussetzungen von Dumas und Boullay, entblößt von jeder positiven Thatsache, alle Haltbarkeit verlieren; diese Chemiker nehmen an, der Zucker bestehe aus 1 Vol. Aether in Verbindung mit 2 Vol. Kohlensäure, während Berzelius unwiderleglich bewiesen hatte, daß der Zucker bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 1 At. Wasser verliert; sie setzen den Thatsachen von Gay-Lussac ihre theoretische Ansicht entgegen, und rechnen, um ihre Ansicht zu stützen, der Analyse dieses berühmten Chemikers einen Irrthum von 4 bis 5 Proc. im Kohlenstoffgehalte zu, obgleich die letztere mit krystallisirtem Zucker angestellt ist. Diefs hält diese Chemiker aber nicht ab, sie mit den Analysen von Berze-

lius zu vergleichen, zu denen an Bleioxyd gebundener Zucker gedient hatte. Gewifs trägt nur die auferordentliche Eile, mit welcher man, seit Hrn. Dumas, in Frankreich neue Theorien aufstellt und bekannt macht, die Schuld, dafs diesen Theorien die Vollendung fehlt, welche man von so ausgezeichnet talentvollen Chemikern zu verlangen berechtigt ist. Wenn der krystallisirte Zucker, nach Dumas, eine Verbindung ist von  $6C + 10H + 5O$ , so müfste der wasserfreie Zucker aus  $6C + 8H + 4O$  bestehen; nach der ersteren Formel wäre er als doppeltkohlensaurer Aether, nach der letzteren als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäure mit 4 At. ölbildendem Gase zu betrachten. Die völlige Unrichtigkeit dieser Formel bedarf keiner Belege mehr.

Nach der theoretischen Zusammensetzung, zu welcher wir gelangt sind, ist der Rohrzucker eine Verbindung von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aether mit 1 At. Wasser; dieses Atom Wasser ist, wie Berzelius bewiesen hat, Krystallwasser, und wird von Basen abgetrennt. Rechnet man zu dieser Formel noch 1 Atom Wasser zu, so hat man genau die Quantität Wasser, welche mit dem Aether Hydrat, d. h. Alkohol, bildet. Man sieht, wie gering der Irrthum sich darstellt, in welchen Gay-Lussac verfiel, als er aus seiner Analyse des Zuckers und des Alkohols schlofs, dafs der Zucker seinen Bestandtheilen nach durch die Gährung in Kohlensäure und Alkohol zerfalle.

Der Zucker zerlegt sich durch die Gährung, indem er 1 At. Wasser aufnimmt, in Kohlensäure und Weingeist, und zwar müssen 100 Th. Zucker liefern (das eine Atom Wasser zugerechnet):

$$100 \text{ Th. kryst. Zucker} + 5,025 \text{ Wasser} \begin{cases} 51,298 \text{ Kohlensäure} \\ 53,727 \text{ abs. Weingeist} \end{cases}$$


---


$$105,025.$$

(e) Was die Zusammensetzung des Traubenzuckers

anbelangt, so stimmt die Theorie mit den Analysen von Saussure und Prout so genau überein, als man nur wünschen kann; eine weitere Bestätigung habe ich deshalb für überflüssig gehalten. Die Formel giebt folgende Zusammensetzung:

		Saussure.	Prout.
12 C = 917,244	36,80	36,71	36,36
28 H = 174,714	7,01	6,78	7,09
14 O = 1400,000	56,19	56,51	56,56
Traubenzucker 2491,958	100	100	100.

Man sieht aus dieser Formel (die, so wie die übrigen, doppelt genommen ist, um sie, der Uebersicht wegen, mit der des Rohrzuckers vergleichen zu können), dafs der Traubenzucker durch die Gährung in Weingeist und Kohlensäure zerfällt, ohne dafs Wasser aufgenommen wird, im Gegentheil enthält er 2 At. Wasser mehr, als nöthig wäre, um mit dem Aether Alkohol zu bilden,  $4\text{CO}_2 + (2\text{EO} + 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man kann ihn betrachten als doppelt-kohlensauren Alkohol, verbunden mit 1 At. Krystallwasser.

100 Theile Traubenzucker müssen durch die Gährung liefern:

100 Th. Traubenzucker	}	44,84 Kohlensäure
		47,12 Weingeist
		91,96
		9,04 Krystallwasser
		100,00.

(f. g.) Die Zusammensetzung der Stärke und des Gummi's ist der Theorie nach:

		Berzelius.	Gay-Lussac und Thénard.
12 C = 917,244	44,91	44,250	43,55
20 H = 121,794	6,11	6,674	6,77
10 O = 1000,000	48,98	49,076	49,68
Stärke 2042,038	100	100	100.

in 100 Th.	Berzelius.	Gay-Lussac und Thénard.
12C = 42,58	41,906	42,23
22H = 6,37	6,788	6,93
11O = 51,05	51,306	50,84
Gummi 100	100	100.

(h. i.) Gegen die Zusammensetzung des Milchzuckers und der Schleimsäure, so wie man sie kennt, hat man zwar keinen Grund einen Zweifel zu hegen; eines besonderen Gesichtspunktes wegen habe ich aber durch neue Analysen eine sichere Bestätigung zu erhalten gesucht.

1,530 krystallisirter Milchzucker lieferten 2,216 Kohlensäure und 0,928 Wasser. Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.	Berz.	G.L.u.Th.	Prout.	
12C =	917,244	40,45	40,00	39,574	38,825	40,00
24H =	149,754	6,61	6,73	7,167	7,341	6,67
12O =	1200,000	52,64	53,27	53,359	53,834	53,33
	2266,998	100	100	100	100.	

1,260 Grm. Schleimsäure lieferten 1,545 Grm. Kohlensäure und 0,545 Wasser, entsprechend einer Zusammensetzung von:

33,92 Kohlenstoff
4,82 Wasserstoff
61,06 Sauerstoff
<hr/> 100

wonach sich die Formel  $6C + 10H + 8O$  berechnet, die nämliche, welche Berzelius erhalten hat.

(k) Durch die Analyse des Mannits hat Hr. Dr. Oppermann Zahlen erhalten, welche von denen, die von Saussure und Henry gefunden worden sind, wesentlich im Wasserstoffgehalt abweichen, so dafs darnach diese Substanz keinesweges zu denen gerechnet werden



dürfte, die Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniß wie im Wasser enthalten; ich habe mich dieser Widersprüche wegen veranlaßt gesehen, die Analyse des Mannits zu wiederholen, der Mannit wurde zu diesem Zwecke aus Manna dargestellt und durch 4maliges Umkrystallisiren mit Weingeist gereinigt, er war blendend weiß, und schmolz bei einer Temperatur einige Grade über 100 zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer seidenglänzenden krystallinischen Masse erstarrte, bei dem Schmelzen verlor er nichts am Gewichte.

1,593 Grm. Mannit liefert. 2,296 Kohlensäure u. 1,106 Wass.  
1,242 - - - - 1,801 - - - 0,664 -

Dies gibt für die theoretische Zusammensetzung:

I. gefunden II.

6 At. Kohlenstoff	= 458,622	40,0228	39,5986	39,8532
14 - Wasserstoff	= 87,357	7,6234	7,7378	7,7142
6 - Sauerstoff	= 600,000	52,3537	52,4324	52,5480
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1145,979	100	100	100.

Allgemeine Bemerkungen zu vorstehenden Formeln.

Ich habe vor Allem die Frage zu berühren, ob dasjenige, was wir über die Zusammensetzung der gährungsfähigen Zuckerarten wissen, uns berechtigt, sie als Salze, als Verbindungen von Kohlensäure mit Aethyloxyd (Aether) und Wasser zu betrachten; ich bin nicht zweifelhaft darüber, daß dieser Annahme vor jeder andern der Vorzug gebührt. Wir können zwar durch unsere gewöhnlichen Mittel, durch Alkalien und Säuren, diese Salze nicht zerlegen, aber wir haben die positive Erfahrung, daß sie unter gewissen Umständen in die Bestandtheile zerfallen, die wir darin als fertig gebildet voraussetzen.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den unorganischen auf eine ähnliche Art, wie der Organismus

der Pflanze von der Krystallform eines Salzes, und wenn auch der Unterschied zwischen beiden letzteren gröfser angenommen werden mufs, so hört der erstere deshalb nicht auf ein Unterschied zu seyn.

Die Untersuchung und Analyse organischer Körper hat, wie es mir scheint, unwiderleglich dargethan, dafs die Körper die Fähigkeit besitzen, sich in allen möglichen Verhältnissen zu verbinden. Die chemischen Proportionen stellen die am häufigsten vorkommenden Fälle dar, sie haben uns mit Gewifsheit die Einheiten kennen gelehrt, welche in die zusammengesetztesten dieser Verbindungen entweder in geraden oder ungeraden Zahlen eingehen. Die Gränzen der Verbindungsfähigkeit anorganischer Körper hängen von den Kräften ab, die Berthollet genau charakterisirt hat: Unauflöslichkeit in den Lösungsmitteln, gröfsere oder geringere Cohäsion der neuen Verbindungen etc. Nur indem wir die eine oder andere dieser Kräfte aufser Wirkung setzen oder umgehen, glückt es uns, mannigfaltigere Verbindungsstufen zweier Körper hervorzubringen. Die Wirkung der Masse bei den chemischen Zersetzungen zeigt uns, dafs die Cohäsionskraft der meisten Verbindungen gröfser ist, als ihre Verwandtschaft; wir steigern in diesen Fällen die zerlegende Kraft, indem wir die Masse vermehren, indem wir die Temperatur erhöhen etc.

Die organische Chemie umfaßt nun eine Reihe von Verbindungen, in denen die Verwandtschaft jede andere Kraft überwiegt, die wir bei Bildung von Verbindungen oder Zersetzungen in der anorganischen Chemie thätig sehen; aus diesem Grunde können wir sie mit unseren gewöhnlichen Mitteln nicht zerlegen.

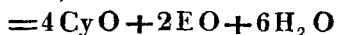
Das Asparagin besteht aus Asparaginsäure, Ammoniak und Wasser, der Harnstoff aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser, aber Alkalien scheiden daraus das Ammoniak nicht ab, so wie es bei den gewöhnlichen Ammoniaksalzen geschieht. Aether und Zucker sind ganz

ähnliche Zusammensetzungen, nur dafs hier die Base eine andere ist. So enthalten der Rohr- und Milchzucker eine gewisse Menge Wasser, aber bei dem einen wird es durch die Wärme gar nicht, bei dem anderen erst bei  $150^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  abgeschieden.

Wir sind über die wahre Constitution des schwefelsauren Kalis eben so ungewifs, als über die Art, wie die Elemente der Stärke mit einander vereinigt sind. Beide sind, wenn man will, ternäre Verbindungen, wovon aber die eine aus zwei binären dargestellt werden kann, die andere nicht.

Das Verhalten ternärer Verbindungen gegen andere giebt uns in einer Reihe von zusammenhängenden Erscheinungen eine Vorstellung oder ein Bild, wie die Elemente derselben mit einander verbunden sind. Wir finden keinen Widerspruch in der Annahme von binären Verbindungen bei der Bildung und der gegenseitigen Zersetzung anorganischer Salze, wir wissen aber niemals mit positiver Gewifsheit, ob diese Annahme der Ausdruck der wahren Zusammensetzung ist.

Wir beobachten in dem Verhalten des Zuckers, des Aethers und seiner Verbindungen eine ganz ähnliche zusammenhängende Reihe von Erscheinungen; von diesen ausgehend müssen wir die Zuckerarten als Salze, und den Aether als ein Oxyd betrachten. Wir haben, was den Zucker betrifft, selbst eine Verbindung ganz analoger Art, denn der Cyan- oder cyansaure Aether ist genau zusammengesetzt wie der Traubenzucker, wir haben darin:



der Traubenzucker ist  $= 4\text{CO}_2 + 2\text{EO} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Wir sehen darin die Kohlensäure durch eine genau entsprechende Menge Cyansäure oder Cyanursäure vertreten, aber der Unterschied des Cyanäthers von den gewöhnlichen Aetherarten ist kaum gröfser, als wie der des Traubenzuckers von denselben Körpern.

Der Erfahrung gemäfs verwandelt sich der Rohrzuk-

ker in Traubenzucker, wenn er, in Wasser gelöst, eine gewisse Zeit hindurch einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, er nimmt nach der Formel bei dieser Umwandlung 3 Atome Wasser auf.

In der Stärke und dem Milchzucker haben wir keine so sicheren Anhaltspunkte, wie bei den Zuckerarten, um sich eine Vorstellung über die Art der Verbindung ihrer Elemente zu machen; es fehlt uns also bei diesen an einer rationellen Formel; über das Atomverhältniß an und für sich, so wie es die empirische Formel ausdrückt, kann man nicht zweifelhaft seyn.

Beim Kochen der Stärke und des Milchzuckers mit verdünnter Schwefelsäure gehen beide in Traubenzucker über, die Stärke, indem sie 4, der Milchzucker, indem er 2 Atome Wasser aufnimmt.

Wir sehen aus der Stärke und aus stärkemehlartigen Producten eine Säure, die Milchsäure, entstehen, die hauptsächlich einen Bestandtheil thierischer Organismen ausmacht; aber die Zusammensetzung der Milchsäure und der Stärke sind vollkommen gleich, so dafs aus 1 Atom Stärke 1 Atom Milchsäure, ohne Aufnahme und Abgeben irgend eines anderen Körpers, entstehen kann.

Wir sehen aus Milchzucker durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure entstehen, betrachten wir die Zusammensetzung beider, so ergiebt sich, dafs der wasserfreie Milchzucker ohne Veränderung (der krystallisirte, indem er 2 At. Wasser abgiebt) sich mit Sauerstoff verbindet, er verwandelt sich in Schleimsäure, indem er 3 Atome Sauerstoff aufnimmt. Die Erfahrung ist bekannt, dafs die Ausbeute an Schleimsäure um so reichlicher ausfällt, je weniger man die Temperatur erhöht und je verdünnter man, bis zu einem gewissen Grade, die Salpetersäure nimmt. Es ist schwierig, das Verhältniß so zu treffen, dafs nicht die entstandene Schleimsäure von der noch freien Salpetersäure in Kohlensäure und Kleesäure zersetzt wird; allein ich habe mich durch ci-

nen besonderen Versuch überzeugt, dafs in demselben Verhältnifs, als Kohlensäure gebildet wird, auch auf der andern Seite Kleesäure entsteht, und die Menge der erhaltenen Schleimsäure nimmt zu, im geraden Verhältnifs wie Kleesäure oder Kohlensäure abnehmen. Daraus läfst sich wohl schliessen, dafs beide letzteren Säuren Producte der Zersetzung der Schleimsäure und nicht der Oxydation des Milchzuckers sind.

Aus der Zusammensetzung der Milchsäure und Schleimsäure ersieht man ferner, dafs beide nur in dem Atomverhältnifs des Sauerstoffs von einander abweichen, die Schleimsäure enthält 3 At. Sauerstoff mehr als die Milchsäure, der Kohlenstoff und Wasserstoff ist in beiden gleich.

Der Mannit ist in seiner Zusammensetzung von den Zuckerarten wesentlich verschieden, er enthält mehr Wasserstoff als nöthig wäre, um mit seinem Sauerstoff Wasser zu bilden. Ich habe diesen Körper nur deswegen hier erwähnt, weil Hr. Pelouze die Meinung ausgesprochen hat, dafs er sich bei der sogenannten Schleimgährung möglicherweise aus Traubenzucker erzeugen könne: allein seine Bildung läfst sich nicht erklären, wenn nicht neben Wasserstoffgas, was sich hierbei entwickelt, noch andere sauerstoffreiche Producte entstehen, die der Beobachtung bis jetzt entgangen sind.

Der Rohrzucker verwandelt sich unter gewissen Umständen in Gummi, die Zusammensetzung beider ist aber, dem Atomverhältnifs nach, vollkommen gleich, so dafs es dazu nur einer Veränderung in der Anordnung der Atome bedarf.

Die Bildung der Schleimsäure aus Milchzucker und Gummi scheint in diesen Körpern ein gemeinschaftliches Radical anzudeuten.

Wenn man das Verhalten des Oxaläthers gegen Ammoniak näher in's Auge fafst, so mufs man, wenn man einigermassen Consequenz in den Folgerungen zuläfst, schliessen, dafs das Kohlenoxyd das Radical der Klee-

säure ist. Wasserfreie Kleesäure und Ammoniak zerlegen sich wechselseitig in Oxamid und Wasser, hier ist unstreitig 1 Atom Sauerstoff eliminirt und durch einen andern Körper vertreten, und wenn wir im Benzamid das Radical der Benzoësäure annehmen, in Verbindung mit 1 Atom Amid, so ist es klar, dafs in dem Oxamid das Radical der Kleesäure mit demselben Körper verbunden ist.

Bezeichnet man CO mit R, so ist  $2R + O = \text{Klee-}$  und  $R + O = \text{Kohlensäure}$ .

Wir kennen schon in dem Phosgen eine Verbindung des Radicals mit Chlor, es ist klar, dafs es lediglich von dem Verhältnifs des Chlors abhängt, ob bei Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser, Kohlensäure oder Kleesäure entstehe.

Der Umstand, dafs nicht Kohle, sondern Kohlenoxyd das Radical der Kohlensäure und Kleesäure ist, scheint zu erklären, warum die Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff, mit Wasser zusammengebracht, die Producte nicht liefern, die man der Natur ihrer Zusammensetzung nach, und nach der Verwandtschaft des Kohlenstoffs und Chlors zu den Bestandtheilen des Wassers zu schliessen, erwarten sollte.

Es ist wahrscheinlich, dafs wenn Wein-, Citronen-, Trauben- oder andere organische Säuren, wie Oxalsäure, reducirbar sind, dafs durch Verbindung der Aetherarten, welche diese Säuren bilden, mit Ammoniak Amide ähnlicher Art wie Oxamid entstehen werden, mit Essigäther und Ameisenäther habe ich es vergebens versucht.

#### Theorie der Aetherbildung.

Wenn man den Thatsachen, die wir aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol durch die Erfahrung kennen, keine andere Deutung unterlegt, als die sich aus den Versuchen von selbst ergibt, so nimmt

die Erklärung von der Bildung des Aethers eine sehr einfache Form an.

Aether wird gebildet, wenn dem Alkohol durch eine mächtige chemische Verwandtschaft Wasser entzogen wird, man ist darüber nie im Zweifel gewesen; Chlorzinn, Chlorphosphor, Phosphorsäure etc. können sich in dieser Wirkung gegenseitig vertreten; allein die Frage über die räthselhafte Mitwirkung der Weinschwefelsäure, so wie über die unverändert fortgehende ätherbildende Eigenschaft einer und derselben Menge Schwefelsäure, ist bis jetzt nicht gelöst. Einige Versuche, die ich über die gegenseitige Einwirkung von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, so wie über die Temperatur, bei welcher sich Aether bildet, und den Siedepunkt einiger Mischungen von Schwefelsäure und Wasser angestellt habe, scheinen darüber ganz befriedigende Aufschlüsse zu geben.

Ich bin zu dem Resultate gekommen, dafs wenn auch Aether gebildet werden kann, ohne dafs dazu Weinschwefelsäure erforderlich ist, letztere dennoch bei der gewöhnlichen Aetherbereitung eine sehr wichtige Rolle spielt, denn auf ihrer Bildung und Verhalten beruht einzig und allein die Ursache, dafs die Schwefelsäure ihr Vermögen, Alkohol in Aether zu verwandeln, bis in's Unendliche fort behält; in Verbindung mit Schwefelsäure, als Weinschwefelsäure, verliert nämlich der Alkohol seine Flüchtigkeit.

Wenn man gleiche Theile Alkohol und Schwefelsäure, mit einander gemischt, der Destillation unterwirft, so fängt die Flüssigkeit bei  $120^{\circ}$  an zu sieden, es geht Alkohol über, der Siedepunkt steigt schnell bis auf  $127^{\circ}$ , und bei dieser Temperatur destillirt Aether und Weingeist über, von  $127^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  destillirt Aether und Wasser; dies dauert, bis die Temperatur der kochenden Mischung auf  $160^{\circ}$  gestiegen ist, bei diesem Zeitpunkt schwärzt sich das Gemenge und bei  $167^{\circ}$  bemerkt man die Entwicklung von schwefliger Säure, bei  $176^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$

entwickelt sich neben Aether und schwefliger Säure eine reichliche Menge von ölbildendem Gas.

Man kann daraus entnehmen, daß der Temperaturgrad, bei welcher die Aetherbildung vor sich geht, zwischen  $124^{\circ}$  bis  $127^{\circ}$  liegt.

Die Weinschwefelsäure ist zusammengesetzt aus Weingeist und Schwefelsäure, der Weingeist ist eine Verbindung von Aether und Wasser. Die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesen beiden Oxyden ändert sich bei  $124^{\circ}$  bis  $127^{\circ}$  in der Art, daß ihre Kraft, Wasser anzuziehen und zurückzuhalten, bei dieser Temperatur größer ist, als ihre Verwandtschaft zum Weingeist, oder, was das nämliche ist, der Siedepunkt der entstehenden wasserhaltigen Schwefelsäure ist höher, als die Temperatur, bei welcher Schwefelsäure und Weingeist mit einander zu Weinschwefelsäure verbunden bleiben.

Um über diesen Umstand Gewißheit zu erhalten, habe ich den Siedepunkt verschiedener Mischungen von Schwefelsäure und Wasser ausgemittelt. Diese Siedepunkte, welche ich sogleich angeben will, sind nicht ganz genau, denn in dem Moment, wo die Mischungen anfangen zu sieden, geht eine gewisse Portion Wasser hinweg, der Siedepunkt steigt sogleich, indem das Verhältniß der Säure zum Wasser größer wird.

Eine Mischung von 1 At. Schwefelsäure mit 2 At. Wasser, im Ganzen also von:

1 At. wasserfreier Schwefelsäure	} fing an zu sieden bei $163^{\circ}$
3 - Wasser	
1 At. wasserfreier Schwefelsäure	} $136^{\circ}$ bis $141^{\circ}$
4 - Wasser	
1 At. wasserfreier Schwefelsäure	} $118^{\circ}$ bis $122^{\circ}$ .
5 - Wasser	

Verfolgen wir nun den Vorgang der Aetherbildung, und wenden wir dazu eine Mischung von 3 At. Schwefelsäurehydrat und 2 At. Alkohol von 85 Proc. an; dies in Gewichten ausgedrückt, gäbe das Verhältniß von 147